

〈研究論文(學術)〉

## 견의 Tannin처리에 관한 연구( I )

— 축합형 Tannin을 중심으로 —

설정화 · 최석철\*

부산대학교 대학원 가정학과  
\*부산대학교 가정대학 의류학과  
(1993년 12월 20일 접수)

## A Study on Tannin Treatment of Silk Fabrics( I )

— Condensed Tannin —

Jung Hwa Sul, Suk Chul Choi\*

*Dept. of Home Economic Graduate school, Pusan National Univ.*  
*\*Dept. of Textile and Clothing, Pusan National Univ., Pusan, Korea*  
(Received December 20, 1993)

**Abstract**—Mimosa and Quebracho are, in general, tanned with leather skin, finished silk fabrics according to temperature, treatment time, tannin concentration, pH, and studies that relationship between tannin weighting and various factors. This makes fundamental study on characteristic of tannin treated fabrics, and the results are as follows :

1.  $\lambda_{max}$  was found at 278.5nm for Mimosa, 279.5nm for Quebracho. Also a stability was good in standing time and heating.
2. The higher tannin treatment temperature was, the better tannin weighting effect was. But they were slightly decreased at over 80°C, and K/S was slowly increased.
3. As tannin treatment time increased, tannin weighting effect increased but they were decreased at over 80°C, 90min..
4. As tannin concentration increased, tannin weighting was increased.
5. In tannin weighting effect according to various pH conditions, the it's best range of pH were 3.5~5.5 of Mimosa, 2.5~3.5 of Quebracho.

### 1. 서 론

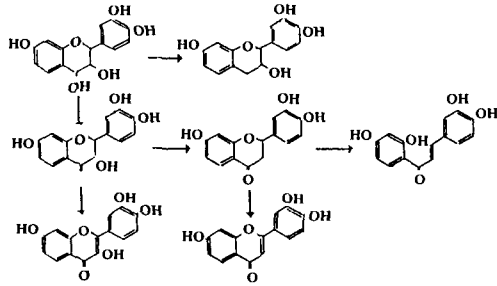
견의 Tannin가공은 단순히 섬유 중량을 증가시키는 증량의 목적뿐만 아니라 Handle을 개선하고, Bulky성과 방추성을 주고, 깊이가 있는 색조를 만들며, 세탁 견뢰도를 향상시키는 등<sup>1)</sup>의 특징을 직물에 부여하는 가공의 한가지이다.

이러한 견의 증량가공은 견의 금속염과 친화성이 큰 성질을 이용한 것이지만 주석, 철등의 무기염에 의한 증량은 황褐變 및脆化現象을 일으키며, Lousiness가 발생하기 쉬운 결점을 가진다. 식물

Tannin에 의한 증량은 이러한 결점이 없을 뿐 아니라 식물 Tannin이 가지는 黄色~黄褐色~茶褐色的 색과 단백질에 대한 收斂性을 이용하여 오래 전부터 증량은 물론 草木染<sup>2)</sup>, 원피의 식물유성<sup>3)</sup>에 널리 사용되어왔다.

Tannin은 polyoxyphenol을 기본구조로 하는 분자량이 500~3000의 복잡한 수용성 화합물로서 식물의 樹皮, 心材, 枝葉, 果實, 蟲癭등에 널리 분포하고 있으며, 산, 효소에 의해 쉽게 가수분해되어 Pyrogallol을 생성하는 가수분해형과, 가수분해나 효소등의 간단한 처리로 분해되지 않으며 가열에

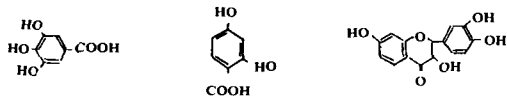
생성되고 환원과 탈수소가 조합되어 다른 Flavonoid로 변화한다고 보고하였다.



Inter-relationships of flavonoid constituents of *Acacia mollissima*

한편 Roux<sup>18)</sup>는 *Shinopsis* spp. 心材 要素의 분리와 분포에 관한 연구에서 시판용 Quebracho에는 원료가 되는 나무의 성장도에 따라 다소의 차이는 있으나 *Mimosa*와 같이 Flavan-3,4-diol이 대부분을 차지하고 그 밖에 Protocatechuic Acid, Gallic acid, fisetin등이 분리된다고 밝혔다.

아래 분자식에서 알 수 있듯이 Quebracho는 *mimosa*와 같이 축합형에 속하지만 Gallic acid, protocatechuic acid등의 가수분해성 tannin성분을 함유하는 것을 알 수 있다.



Gallic acid      Protocatechuic acid      Fisetin

### 2.2 섬유 및 Tannin처리

견포는 염색견뢰도 시험용 침부백견포(KSK 09 05)를 사용하여 Tannin처리용 농도 1~5%, 온도 25~90℃, 욕비 1 : 100, 시간 30~180분의 조건에서 진탕수조(100회/분)를 이용하여 처리하고 2회 수세 후 자연건조하였다.

### 2.3 UV. VIS Spectrum 측정

자외 가시부 분광광도계(UV 2100 Spectrophotometer, Shimadzu, Japan)를 사용하여 190~700nm의 파장범위에서 흡광도를 측정하였다.

### 2.4 Tannin증량

Tannin가공 前後의 시험포의 중량을 측정하여 다음식에 의하여 구하였다.

$$\text{Tannin증량(mg/g섬유)} = W_1 - W/W$$

$W_1$  : Tannin 가공후 견포의 중량

$W$  : 미가공 견포의 중량

### 2.5 Tannin 흡착량 결정

Tannin 처리포의 가시영역 Spectrum에서 최저 분광반사율을 측정하여 Kubelka-Munk식에서 Tannin 흡착량을 산출하였다(*Mimosa* ; 460nm, *Quebracho* ; 405nm).

$$K/S = (1-R)^2/2R$$

$K$  : 염색물의 흡수계수

$S$  : 염색물의 산란계수

$R$  : 분광반사율

### 2.6 표면색 측정

Chroma meter(Nicon CR 210, Japan)을 사용하여 Munsell의 H V/C, Lab값을 구하였고 다음식에 의하여 색차  $\Delta E_{ab}$ 를 산출하였다.

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Tannin의 성상

Fig. 1은 *Mimosa*와 *Quebracho*의 UV Spectrum의 특성파장곡선을 나타낸 것이다. Fig. 1에서 나타난 것과 같이 *Mimosa*는 278.5nm에, *Quebracho*는 279.5nm에서 극대흡수파장을 나타내었다.

천연Phenol류의 흡광도는 추출 용매나 pH등의 요인에 영향을 받지만 일반적으로 220~280nm에서  $\lambda_{max}$ 를 가지며 Carbon쇄에 연결된 Benzen환의 수에 따라 더 많은 Peak가 나타날 수 있으며<sup>19)</sup> 염료식물의 煎汁液中에 포함되는 Tannin의 극대흡수 파장은 272~285nm 범위로 약간의 차이가 인지되나<sup>8)</sup> 이것은 Tannin 이외의 식물성분등의 협잡물의 영향이나 Tannin 구조의 차이에 기인된다고 생각된다.

의해 Catecholl을 생성하는 축합형으로 분류한다.

또한 Tannin은 錫鹽, 銅鹽, 크롬염등의 金屬鹽에 의해 黃色, 黃褐色, 黑褐色, 黑色등으로 발색하므로 이 성질을 이용하여 초목염에 응용하고 있다<sup>4)</sup>. 일본의 전통적 紬類 染色時 사용되어 왔던 염료식물 중 Tannin을 많이 함유하는 염료식물로서 車輪梅, 楊梅, 椎, 刈安, 大島, 失車附子, 五倍子등이 사용되고 있는 바 皆川등<sup>5-11)</sup>은 합리적인 Tannin가공법의 확립과 견제품의 품질개선을 목적으로 견의 물리적 및 화학적 구조 특성을 충분히 살려줄 수 있는 기본적인 처리조건을 검토하여서 처리온도는 60~90°C, 처리시간은 90~180분간, 처리액의 pH는 견의 등전점 이하 부근에서, 煎汁液의 농축배율이 클수록, 3회 반복염색시는 처리 조건이 염착량과 증량효과를 크게 한다고 보고하였다.

한편 염색時 Tannin의 효과에 대해서 柏木등<sup>12)</sup>은 出桃에서 Flavonol색소와 Tannin을 분리 추출하여 색소만으로 염색한 것과 색소와 Tannin을 병용하여 염색한 布를 비교하여 後者쪽이 채도를 저하시키는 효과가 있다고 보고하였으며 木村등<sup>13)</sup>은 Rubroracin에 의한 천연염료의 염색時 Tannin 산의 첨가는 견과 색소 분자 상호간 작용이 증대하므로 세탁견뢰도를 증가시킨다고 하였다.

또한 皆川등<sup>14)</sup>은 천연Tannin은 색을 가지므로 이러한 着色의 요인을 배제하기 위하여 무색의 皮

鞣劑用 합성Tannin을 이용하여 합성Tannin가공 견사의 염색성에 대해 검토하여 견의 등전점 이하의 산성염욕에서 산성염료의 높은 염착량을 나타내어서 매염제로서의 작용을 한다고 보고하였다.

식물에서 추출한 Tannin에는 분해생성물, 산화물과 기타 불순물이 혼입되어 있기 때문에 순도가 높은 것을 얻기 어렵고 추출시에도 많은 요인이 작용하므로 이러한 요인을 배제하고 효율적인 식물Tannin 증량 조건을 모색하기 위하여 본 실험에서는 Tannin의 함량이 높고 주로 원피의 植物鞣成에 사용하는 Mimosa와 Quebracho Tannin을 이용하여 온도, 시간, 농도, pH에 따르는 견의 Tannin증량에 대해서 검토하였다.

## 2. 시료와 실험방법

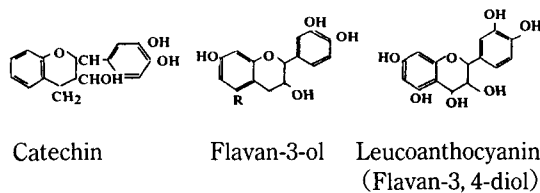
### 2.1 Tannin

Tannin은 시판용 Mimosa와 Quebracho tannin으로써 축합형 Tannin에 속하는데, Mimosa(豆科, *Acacia mollissima*)는 남아프리카產 Mimosa나무의 수피에서 추출한 Tannin이며 Quebracho(漆樹科, *Schinopsis Lorentzii*, *S. blalanse* Engl.)는 남미산 수목의 Quebracho나무에서 추출한 Tannin이고 Table 1은 그 조성을 나타낸 것이다.

Table 1. Composition of Mimosa and Quebracho tannin

Tannin	Moisture(%)	Soluble component(%)	Unsoluble component(%)	Tannin content(%)	Nontannin content(%)	pH
Mimosa	18	—	0.9	62.1	19	4.8
Quebracho	19.1	—	—	66.7	11.2	4.6

축합형 Tannin은 Catechin, Flavan-3-ol, Leucoanthocyanin이 기준이 된다고 추정되고 있다<sup>15, 16)</sup>.



Robinson<sup>17)</sup>에 의하면 축합형 Tannin은 1,3-Diarylflavane(C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) 단위에서 유도되고 이것은 C<sub>6</sub>(Phloroglucin)과 C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>(Catecholl)의 兩者가 축합하여 형성된다고 추정되나, 일반적인 가설에서는 C<sub>6</sub>단위는 Acetate에서 C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> 단위는 Shikimic acid에서 형성된다고 하였으며 Roux<sup>17)</sup>는 *Acacia Mollissima*등의 心材中の Flavonoid의 분포를 연구한 결과 Flavan-3, 4-diol이 먼저 식물체내에서

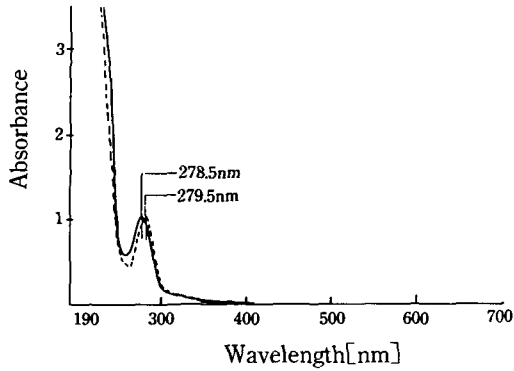


Fig. 1. UV. VIS Spectra of mimosa and quebracho solution.  
mimosa ————— quebracho - - - - -

Fig. 2, 3은 Tannin 처리액의 안정성을 조사하기 위하여 농도 1%의 Tannin액을 실온에서 방치하여 UV Spectrum의 변화를 본 것이다.

시간의 경과와 함께 최대흡수파장에서의 흡광도 사이에 약간의 저하를 보였으나 그 차는 아주 근소하여 좋은 안정성을 나타내었다.

Fig. 4는 가열에 의한 Tannin의 안정성을 조사하기 위해 80°C, 60분 가열하여 가열전후의 UV Spectrum을 나타낸 것이다.

가열에 의하여 극대흡수파장에서 흡광도가 약간의 감소를 보였다.

3.2 Tannin처리액의 온도-시간과 Tannin증량

Fig. 5, 6은 Tannin처리 온도와 Tannin 흡착율의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 온도가 높아짐에 따라 견섬유에 대한 Tannin의 흡수량이 증가하여 80°C까지는 증가하지만 90°C에서는 Tannin증량이 감소하였는 반면 Fig. 6에서와 같이 K/S는 온도가 높아짐에 따라서 계속 증가하였다. 이것은 축합형 Tannin은 고온에서 처리되면 적갈색 또는 흑갈색으로 변색하며 그 원인은 Flavan-3,4-Diol의 4, 7 및 4'의 OH基 중에서 7의 위치에 있는 OH基가 Keto form이 되어 赤味가 강해지기 때문<sup>16)</sup>에 80°C 이상에서 처리한 견포의 K/S가 증가되었다고 여겨진다. 이러한 경향은 축합형 Tannin의 일종인 車輪梅<sup>6)</sup>煎汁液에 의한 견의 증량에서 80°C 이상에서 Tannin증량이 약간 감소하는 결과와 유사하게 나타났다.

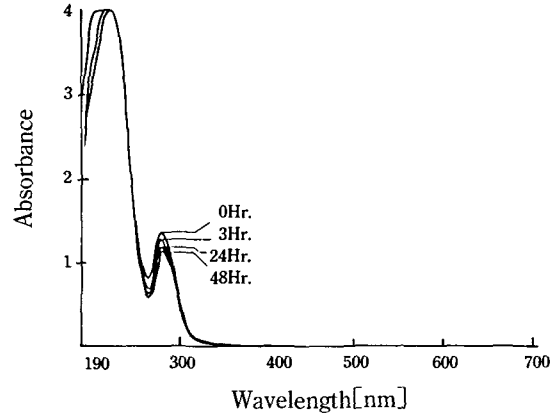


Fig. 2. Variation of UV-VIS spectra of Mimosa solution according to leaving time.

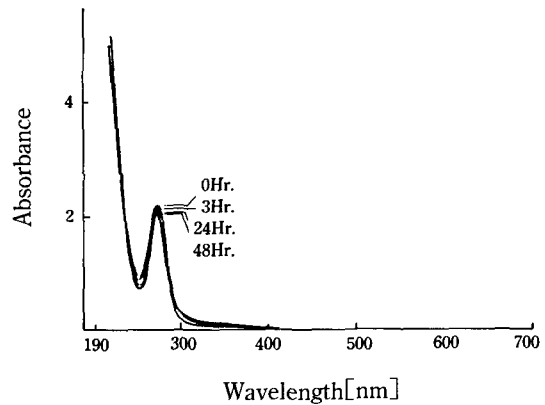


Fig. 3. Variation of UV-VIS spectra of Queracho solution according to leaving time.

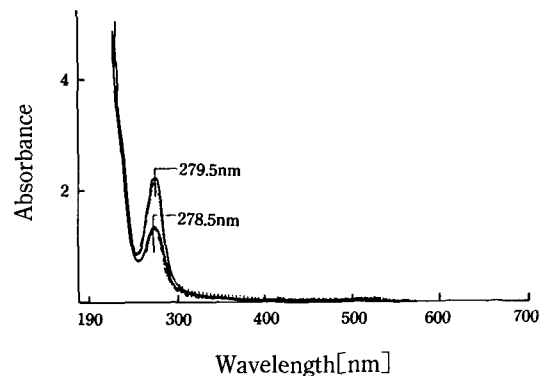


Fig. 4. Variation of UV-VIS spectra of Mimosa and Quebracho solution according to heating at 80°C.

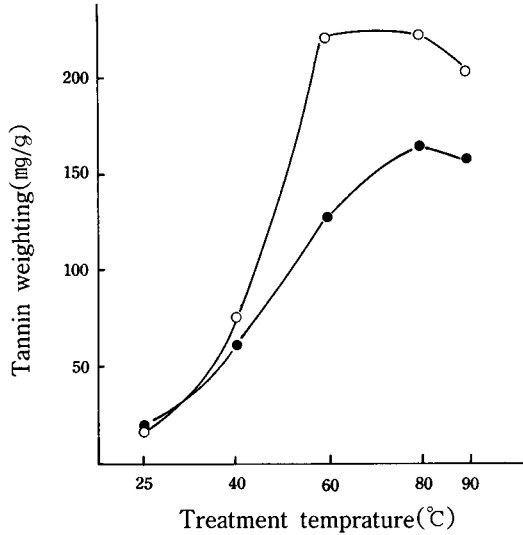


Fig. 5. Relation between tannin weighting and treatment temperature of tannin (tannin conc. 2%).  
○ Mimosa ● Quebracho

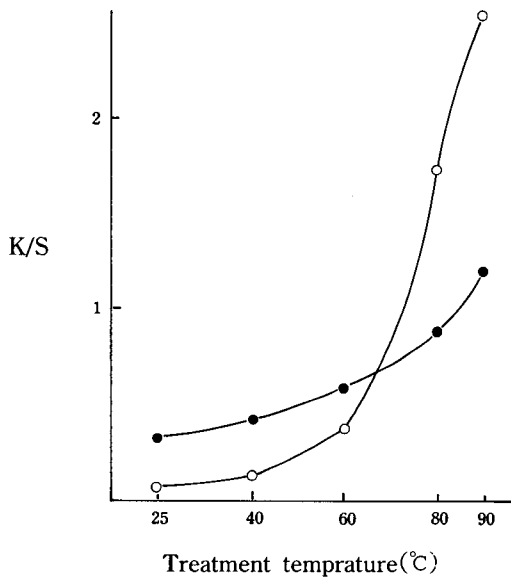


Fig. 6. Relation between K/S and treatment temperature of tannin (tannin conc. 2%).  
○ Mimosa ● Quebracho

Fig. 7, 8은 Tannin처리 시간-온도와 Tannin증량의 관계를 나타낸 것이다. 처리시간이 길어질

수록 25°C~90°C에 따른 Tannin증량은 비례적으로 증가하지만 80°C 이상에서는 시간에 따른 Tannin증량이 극히 작게 증가하였고 90분 이상 시간을 길게하면 오히려 약간의 저하를 보였다.

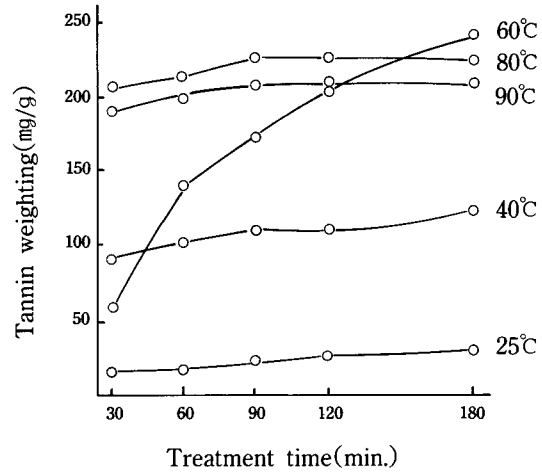


Fig. 7. Relation between tannin weighting and treatment time of tannin (Mimosa tannin conc. 2%).

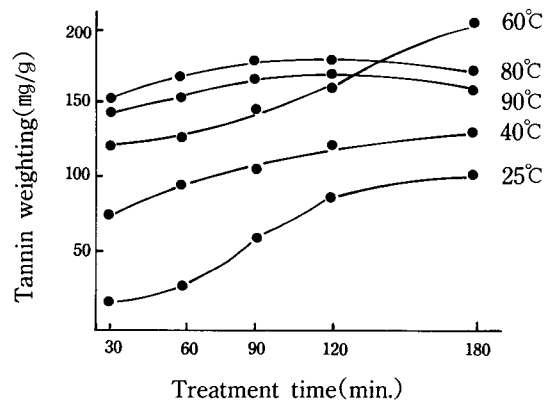


Fig. 8. Relation between tannin weighting and treatment time of tannin (Quebracho tannin conc. 2%).

### 3.3 Tannin처리액 농도와 Tannin증량

Fig. 9는 Tannin처리액 농도와 Tannin증량과의 관계를 나타낸 것이다.

Fig. 9에서 알 수 있듯이 처리액의 농도가 증가함에 따라 Tannin증량은 완만하게 커졌다. 40°C에

서 보다 80°C의 처리조건에서 증량이 크게 증가하였다. 이것은 처리욕중의 Tannin농도가 증가하고 처리욕 농도가 고온에서 보다 더 견섬유로의 Tannin분자의 침투, 확산이 용이하게 되기 때문이라 여겨진다.

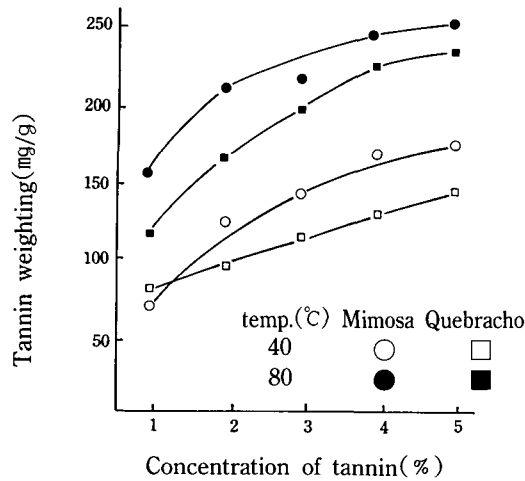


Fig. 9. Relation between tannin weighting and concentration of tannin at 40, 80°C.

3.4 Tannin처리액 pH와 Tannin증량

Fig. 10은 Oxalic acid와 NaOH를 이용하여 Tannin처리욕의 pH를 조정하여 Tannin처리액의 pH와 Tannin증량과의 관계를 나타낸 것이다. Tannin처리액의 pH가 산성側에서는 높은 Tannin증량을 나타내었으며 알칼리側으로 移行할수록 급격히 저하하였다.

이것은 Tannin처리액의 pH가 등전점 이하에서는 Tannin의 Hydroxyl基의 분극이 보다 커지게 되고(-O<sup>d-</sup> H<sup>d+</sup>), 견섬유는 염기성해리를 하여 비결정 영역내의 말단 Amino基나 -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>에 흡인되어 이온 결합이 형성되고 나아가 Tannin의 Hydroxyl基나 Benzen環이 견섬유의 -CONH-나 말단 Amino基, 말단 Carboxyl基 등과의 사이에 수소결합을 형성하므로 염착이 증대된다. 그러나 pH가 등전점 이상이 되면 견섬유의 Amino基의 해리가 억제되고 Carboxyl基의 해리가 촉진되므로 섬유 염료간의 전기적 반발력이 커지며 이온결합의 기여가 감소되고 수소결합만의 기여가 크게 증대되기 때문<sup>4)</sup>이라 여겨진다.

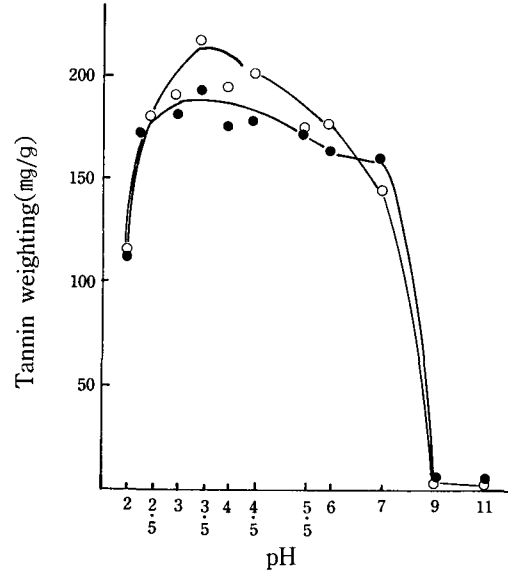


Fig. 10. Relation between tannin weighting and pH of mimosa(○), Quebracho (●).

(temp. : 80°C, time : 60min., L. R. : 1 : 100, tannin conc. : 2%)

이와같은 사실은 식물에서 추출한 Tannin색소에 의한 견의 염색<sup>5-10)</sup>과 Hagerman등<sup>20)</sup>은 축합형 Tannin 또는 많은 식물에서 합성되는 Phenolic Polymer와 여러 종류의 단백질과의 친화성 연구에서 pH 4.9에서 높은 친화성을 나타낸 것과 유사한 경향을 보였다.

한편 Ravindra<sup>21)</sup>는 NaOH나 Ca(OH)<sub>2</sub> 등의 알칼리 처리에 의해 식물성 Tannin성분의 74~100%가 비활성화 한다고 보고하였다.

Fig. 10에서 보는 바와 같이 Mimosa는 pH 3.5~5.5의 범위에서, Quebracho는 pH 2.5~3.5의 범위에서 가장 좋은 Tannin증량 효과를 나타내었다.

Fig. 11, 12는 견의 Tannin처리전 Tannin처리욕의 pH변화에 따른 Mimosa와 Quebracho의 UV Spectrum의 변화를 나타낸 것이다.

pH 9~11의 범위에서 UV Spectrum이 크게 변화하는 경향을 보였으며 pH 3~5의 범위에서의 UV Spectrum은 알칼리側에서 보다 높은 흡광도를 나타내어서 Tannin증량이 큰 pH 범위와 유사한 경향을 나타내었다.

이와같이 Tannin처리액의 UV Spectrum이 pH에 따라 변화하는 현상은 견섬유에 대한 Tannin증량

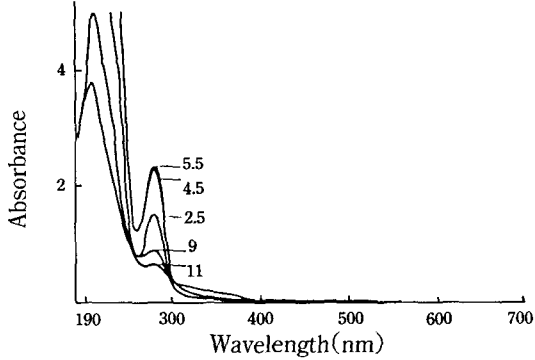


Fig. 11. Variation of pH on UV-VIS spectra of mimosa solution.

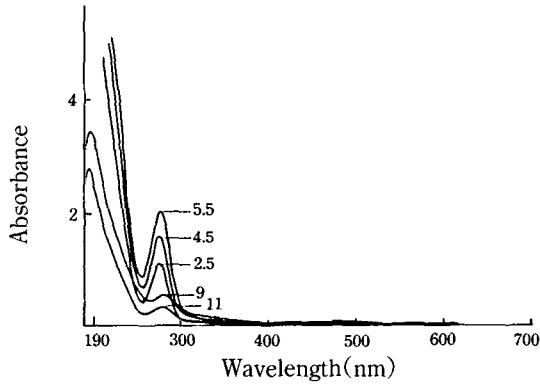


Fig. 12. Variation of pH on UV-VIS spectra of Quebracho solution.

과 염착에 직접 관련된다고 여겨진다.

Fig. 13, 14는 Tannin처리액의 pH변화에 따른 Mimosa와 Quebracho tannin처리포의 가시영역에서의 Spectrum의 변화를 나타낸 것이다.

등전점에서 산성側 또는 알칼리側에서 Tannin 처리한 견포의 Spectrum이 크게 변화한 것을 보여주었으며 특히 알칼리側에서 처리한 견포는 Tannin처리액의 비활성화에 의해 Tannin증량이 감소하여 최대흡수파장에서의 반사율이 높아진것을 알 수 있다.

Table 2는 Tannin처리액의 pH변화에 따른 Mimosa와 Quebracho tannin처리포의 축색값을 나타낸 것이다.  $\Delta E_{ab}$ 는 pH를 조정하지 않은 처리육 (Mimosa pH 4.8, Quebracho pH 4.6)의 처리포에 비하여 산성側 또는 알칼리側의 처리포의  $\Delta E_{ab}$ 가 커지며 Quebracho보다 Mimosa가 pH변화에 따라 색상의 변화가 크게 나타났다.

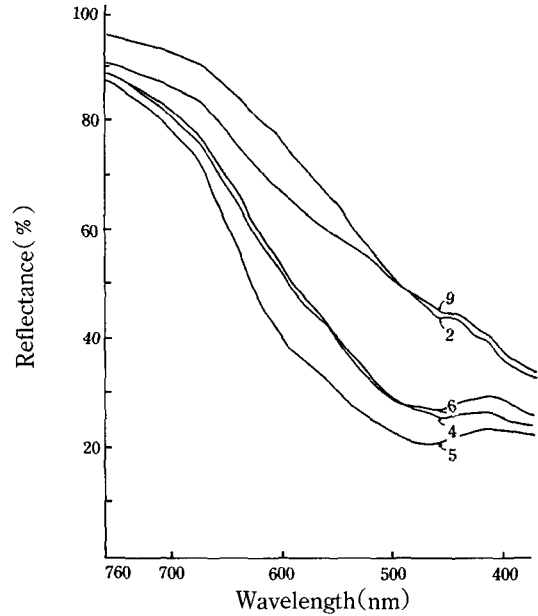


Fig. 13. Spectrocharacteristic curve of fabrics treated with mimosa according to various pH.  
(temp. : 80°C, time : 60min., L. R. : 1 : 100, tannin conc. : 2%)

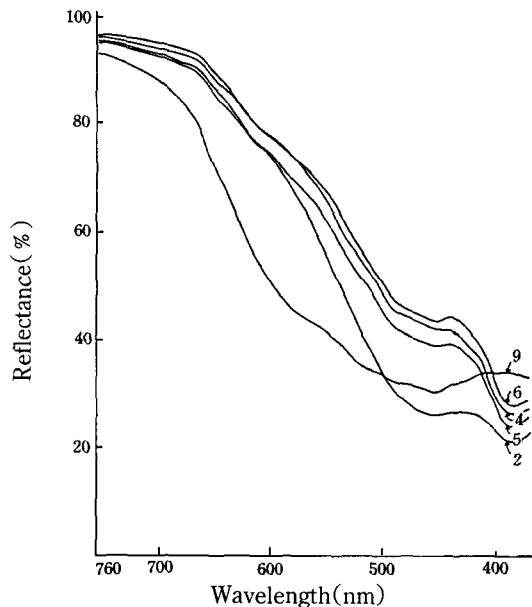


Fig. 14. Spectrocharacteristic curve of fabrics treated with quebracho according to various pH.  
(temp. : 80°C, time : 60min., L. R. : 1 : 100, tannin conc. : 2%)

Table 2. Variation of Lab and H V/C and  $\Delta E_{ab}$  of silk fabrics treated with tannin

	pH	Y	x	y	L	a	b	H	V	C	$\Delta E_{ab}$
M i m o s a	2.0	51.65	.3572	.3546	77.82	4.43	15.20	8.50YR	7.60	3.10	17.49
	2.5	44.52	.3760	.3629	72.57	7.03	23.30	7.85YR	7.20	3.90	11.86
	3.0	41.66	.3802	.3639	70.63	7.96	23.73	7.45YR	7.0	4.0	9.16
	3.5	36.25	.3817	.3615	66.71	8.87	22.26	6.60YR	6.60	3.90	5.20
	4.0	32.75	.3847	.3576	63.95	10.79	20.95	5.15YR	7.80	3.95	1.79
	4.5	33.33	.3815	.3554	64.21	11.70	20.57	4.40YR	6.35	4.0	1.25
	4.8	31.84	.3847	.3540	63.20	12.40	20.77	3.80YR	6.25	4.0	0
	5.5	33.45	.3859	.3549	64.52	12.46	20.32	3.80YR	6.35	4.05	1.31
	6.0	34.14	.3849	.3537	65.07	12.32	20.37	3.90YR	6.40	4.0	1.91
	7.0	35.42	.3762	.3487	66.07	11.44	17.85	3.50YR	6.50	3.70	4.21
9.0	48.17	.3567	.3414	74.92	4.54	12.87	7.15YR	7.40	2.20	16.17	
11.0	72.50	.3282	.3414	88.37	0.11	9.25	1.75YR	8.75	1.80	30.27	
Q u e b r a c h o	2.0	44.49	.4050	.3842	72.55	9.35	34.49	8.3YR	7.20	5.60	15.61
	2.5	46.23	.4031	.3842	73.69	8.71	33.91	8.45YR	7.30	5.50	14.61
	3.0	48.23	.3883	.3741	75.51	7.51	29.44	8.45YR	7.45	4.80	9.69
	3.5	49.43	.3775	.3659	75.71	6.72	25.26	8.34YR	7.50	4.10	5.52
	4.0	53.27	.3661	.3578	78.03	5.76	21.51	8.10YR	7.55	3.55	1.54
	4.5	54.81	.3632	.3577	78.93	5.57	20.56	8.10YR	7.75	3.55	1.60
	4.6	52.21	.3633	.3553	77.40	5.68	20.11	7.95YR	7.65	3.30	0
	5.5	54.0	.3617	.3549	78.45	5.26	19.98	8.30YR	7.70	3.20	1.14
	6.0	50.90	.3645	.3576	76.61	5.16	20.85	8.60YR	7.60	3.40	1.20
	7.0	45.74	.3844	.3699	73.37	7.49	26.96	8.20YR	7.20	3.40	8.17
	9.0	36.71	.3719	.3377	67.02	13.99	14.34	6.1YR	6.85	3.70	14.49
11.0	68.16	.3347	.3347	86.08	3.73	9.59	.1YR	8.50	1.70	13.78	

#### 4. 결 론

Tannin처리포의 물성에 관한 연구의 기초적 검토를 위하여 Tannin의 함량이 높고 주로 원피의 식물유성에 이용하는 Mimosa와 Quebracho 축합형 Tannin을 견에 처리하여 온도, 시간, 농도, pH에 대한 Tannin증량효과에 대하여 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mimosa는 278.5nm에서, Quebracho는 279.5nm에서 극대흡수파장을 나타내었으며, 시간의 경과와 가열에 대하여 좋은 안정성을 나타내었다.

2. Tannin처리액의 온도가 높아질수록 Tannin증량 효과는 커지나 80°C 이상에서 약간 감소하였

으며 염착율은 완만하게 증가하였다.

3. Tannin처리 시간이 길어질수록 Tannin증량 효과는 커지나 80°C 이상의 온도에서 90분 이상에서는 저하하였다.

4. Tannin처리액 농도가 커질수록 Tannin증량은 증가하였다.

5. Tannin처리액의 pH변화에 따른 Tannin증량 효과는 Mimosa는 3.5~5.5의 pH 범위에서, Quebracho는 2.5~3.5의 pH 범위에서 가장 좋았다.

#### 참 고 문 헌

1. 皆川 基, 絹の 科學, 關西衣生活研究會, 258



- (1981).
2. 吉岡 常雄, 天然染料の 研究, 光村推吉書院, 127(1973).
  3. 韓桓洙, 製革技術, 東星機術研究所, 187(1988).
  4. 木村 光雄, 염색공업, 37, 244(1989).
  5. 皆川 基, 大阪市立大生活科學部紀要, 24, 17 (1976).
  6. 皆川 基, 大阪市立大生活科學部紀要, 26, 39 (1978).
  7. 皆川 基, 大阪市立大生活科學部紀要, 28, 65 (1979).
  8. 皆川 基, 大阪市立大生活科學部紀要, 29, 71 (1980).
  9. 皆川 基, 大阪市立大生活科學部紀要, 29, 97 (1980).
  10. 皆川 基, 大阪市立大生活科學部紀要, 31, 81 (1983).
  11. 皆川 基, 염색공업, 33, 318(1985).
  12. 柏木 希介, 日本家政學會誌, 23, 380(1972).
  13. 木村 光雄, 日本家政學會誌, 41, 421(1990).
  14. 皆川 基, 大阪市立大生活科學部紀要, 30, 81 (1990).
  15. 일본피혁기술협회, 皮革科學, 일본피혁기술협회, 5(1986).
  16. 林孝三, 植物色素, 養賢堂, 192(1980).
  17. 菅野 英二郎, 皮革化學, 24, 205(1979).
  18. D. G. Roux, Biochem, J. 78, 785(1961).
  19. D. K. Salunkhe, Ditrety tannin, CRC Press, 90 (1990).
  20. Ann. E. Hagerman, J. Bio. Chem., 256, 4494 (1981).
  21. Ravindra kumar, J. Agric. Food Chem., 32, 447(1984).